

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-317742

(43)Date of publication of application : 09.11.1992

(51)Int.Cl.

B01J 23/85

B01J 35/02

B01J 35/04

B01J 37/02

C10G 45/08

(21)Application number : 03-109895

(71)Applicant : COSMO SOGO KENKYUSHO:KK  
COSMO OIL CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1991

(72)Inventor : ISHIDA KENTARO  
USUI ICHIJI  
NAKASHIZU SHIGENORI

## (54) CATALYTIC COMPOSITION FOR USE IN HYDROGENATION OF HYDROCARBON OIL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalytic composition for use in the hydrogenation of hydrocarbon oil having an improved denitrification activity without sacrificing the desulfuration activity and its production method capable of being employed industrially.

CONSTITUTION: The concn. gradient of the group 6B metal having a catalytic particle form in the periodic table is such that the metal carrying concn. becomes lower from its outermost surface toward the center thereof. In a method for producing a catalytic composition adapted for the hydrogenation of hydrocarbon oil, the step of supporting the metal on a catalyst carrier by using a catalytic composition having a predetermined ratio of the concn. of its outermost surface to that in the central part thereof and an aq. solution of the group 6B metal in the periodic table comprises adjusting the pH of the aq. solution to a value of 1-5 using the acid containing phosphorus element and other than hydrofluoric acid and immersing the metal therein for 1-180 minutes.



(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/85		8017-4G		
35/02		Z 8516-4G		
35/04	3 0 1	L 8516-4G		
37/02		C 8516-4G		
C 1 0 G 45/08		B 2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-109895

(22)出願日 平成3年(1991)4月15日

(71)出願人 000130189

株式会社コスモ総合研究所  
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(71)出願人 000105567

コスモ石油株式会社  
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72)発明者 石田 健太郎

埼玉県幸手市権現堂1134-2

(72)発明者 薄井 一司

千葉県野田市岩名1丁目62番地10

(72)発明者 中静 茂徳

埼玉県草加市花栗4-20-1-105

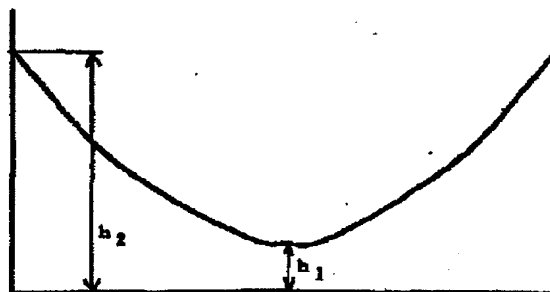
(74)代理人 弁理士 加藤 孝

(54)【発明の名称】 炭化水素油の水素化処理用触媒組成物及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 脱硫活性を犠牲にすることなく脱窒素活性が改善された炭化水素油の水素化処理用触媒組成物ならびにその工業的に採用し得る製法を与える。

【構成】 触媒粒子の周期律表第6B族金属担持濃度分布が触媒最外面部から触媒中心部に向けて、低濃度となるような濃度勾配を有し、かつ該最外面部における該濃度と該触媒中心部における該濃度との比が一定の割合となっている炭化水素油の水素化処理用触媒組成物ならびに周期律表第6B族金属の水溶液を用いて、上記金属を触媒担体に担持せしめる際に、前記水溶液のpHをリン元素を含む酸およびフッ水素酸以外の酸を用いて1～5とし、含浸時間を1～180分とすることからなる前記触媒組成物の製法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒粒子の周期律表第6B族金属担持濃度分布が触媒最外面部から触媒中心部に向けて低濃度となるような濃度勾配を有し、かつ該濃度分布が次式で示され、そして触媒基準で該周期律表第6B族金属担持量が酸化物換算で5～30重量%であり、かつ周期律表第8族金属担持量が酸化物換算で1～10重量%であることを特徴とする炭化水素油の水素化処理用触媒組成物。

$$0.77 > h_1/h_2 \geq 0$$

(ここで、 $h_1$ は触媒粒子の中心部における周期律表第6B族金属担持濃度を言い、 $h_2$ は触媒粒子の最外面部における周期律表第6B族金属の担持濃度を言う。)

【請求項2】 周期律表第6B族金属の中から選ばれる1種以上を含む水溶液を用いて、前記金属を触媒担体に担持せしめる際に、含浸液の水素イオン濃度をリン元素を含む酸およびフッ化水素酸以外の酸により $pH=1\sim 5$ に調整し、かつ含浸時間を1～180分で含浸担持させることを特徴とする請求項1記載の炭化水素油の水素化処理用触媒組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は微細孔を有するアルミナ及びアルミナ含有担体に周期律表第6B族金属である活性金属を触媒表面部から触媒中心部分に向けて低濃度となるような濃度勾配で担持させることにより、脱窒素活性を向上させた炭化水素油の水素化処理用触媒組成物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】原油を常圧蒸留または減圧蒸留する事によって得られる常圧残油、減圧軽油、減圧残油には多くの硫黄化合物、窒素化合物及び金属が含有されており、その含有量は原油の種類や留分の沸点範囲によって異なる。これらの重質炭化水素油成分を燃焼に供した場合、硫黄酸化物や窒素酸化物などの有害物質を発生し、燃焼炉を腐蝕し、大気を汚染する原因となる。また、軽質化や高品質化等の高次処理時には炭化水素油中に含有された硫黄化合物や窒素化合物、金属が触媒を不活性化させ、重質炭化水素油を有効利用するための操作を妨げる大きな原因となっている。この炭化水素油中の硫黄化合物や窒素化合物を除去するため重質炭化水素油を周期律表第6B族金属、例えばモリブデン、クロム、タングステン、及び周期律表第8族金属、例えば鉄、コバルト、ニッケル、白金、の金属成分をアルミナあるいはアルミナ含有担体に担持させた触媒と水素加圧下で接触させることによって、原料中の硫黄、窒素及び金属を除去する操作が行われている。これら触媒には、特定の細孔分布をもたせたり、特定の細孔径を有したものと等数多くの技術が開示されている。

【0003】しかし、未だ充分満足する結果は得られて

いない。すなわち、従来の触媒では炭化水素油中に含まれる硫黄化合物の除去についてはほぼ満足する脱硫活性を得ているものの、窒素化合物は硫黄化合物に比べ除去されにくく、せいぜい60%程度の脱窒素率しか得られていない。従来の触媒では、脱窒素活性を上げようとすると、脱硫活性が犠牲になってしまう。このため脱硫活性を犠牲にすることなく脱窒素活性を向上させた水素化処理用触媒の開発が望まれている。

【0004】また、触媒コストの観点から、必要最小限の活性金属を担持しただけで充分な活性が得られればさらに良い。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の目的は、炭化水素油中に含まれる硫黄と窒素の除去に於いて、触媒コストの観点から必要最小限の活性金属量で脱硫活性を低下させることなく脱窒素活性を向上させ得る新規な炭化水素油の水素化処理用触媒組成物及びその製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、脱硫活性は触媒の平均細孔径を小さくする程高めることが出来るが、脱窒素活性については平均細孔径が小さくなるに従い低下することを見出し、さらに、この活性の低下は高分子量の炭化水素油ほど顕著であることを見出した。これは、原料中の窒素分は主に原料中の高分子量化合物中に含まれ、そして高分子量の炭化水素油の場合、含窒素化合物は細孔から触媒粒子中に侵入できないため、触媒粒子内部での脱窒素が起こらず、高分子化合物の脱窒素反応は主に触媒粒子の表面部で起こっているためと思われる。これらのことから、脱硫活性を低下させずに脱窒素活性を向上させるためには、より高濃度で活性金属を触媒粒子表面部に担持することにより、中心部への担持量が減り、必要最小限の活性金属量で脱硫活性と脱窒素活性の両方を向上させることができると言うことを見出し、本発明の触媒組成物を完成するに至った。

【0007】さらに、上記したごとく活性金属を特定の濃度勾配をもって担持した触媒は、活性金属を担持せしめる際に用いる含浸液の水素イオン濃度及び含浸時間がある特定の範囲内に維持することにより、工業的に容易に製造しうることも見出した。

【0008】すなわち、第1の発明の要旨は、触媒粒子の周期律表第6B族金属担持濃度分布が触媒最外面部から触媒中心部に向けて低濃度となるような濃度勾配を有し、かつ該濃度分布が次式で示され、そして触媒基準で該周期律表第6B族金属担持量が酸化物換算で5～30重量%であり、かつ周期律表第8族金属担持量が酸化物換算で1～10重量%であることを特徴とする炭化水素油の水素化処理用触媒組成物

$$0.77 > h_1/h_2 \geq 0$$

(ここで、 $h_1$ は触媒粒子の中心部における周期律表第6B族金属担持濃度を言い、 $h_2$ は触媒粒子の最外面部における周期律表第6B族金属の担持濃度を言う。)に存する。

【0009】そして、第2の発明の要旨は、周期律表第6B族金属の中から選ばれる1種以上を含む水溶液を用いて、前記金属を触媒担体に担持せしめる際に、含浸液の水素イオン濃度をリン元素を含む酸およびフッ化水素酸以外の酸により $pH=1\sim5$ に調整し、かつ含浸時間を1~180分で含浸担持させることを特徴とする上記の炭化水素油の水素化処理用触媒組成物の製造方法に存する。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の炭化水素油の水素化処理用触媒組成物は、電子プローブマイクロアナライザー(以下、「EPMA」と言う。)による金属分析をその粒子断面で中心を通る直線上で行う(以下、「線分析」と言う。)と、周期律表第6B族金属(以下、「第6B族金属」と言う。)の担持濃度分布が触媒最外面部から触媒中心部に向けて、低濃度となるような濃度勾配を有し、かつ触媒粒子最外面部の濃度を $h_2$ 、触媒粒子中心部の濃度を $h_1$ としたとき、 $h_1/h_2$ が0または0から約0.77、好ましくは約0.05から約0.71までのものである。

【0011】 $h_1/h_2=0$ とは、触媒粒子中心における第6B族金属の濃度が0であるものを言う。そして本発明触媒においては、その濃度の総和が第6B族金属をXとしたとき、 $XO_3$ で示される酸化物換算で触媒の約5~30重量%となるものである。

【0012】また、 $0.77>h_1/h_2$ とは、触媒最外面部での第6B族金属濃度が触媒中心部の濃度の1.3倍以上のものを意味する。触媒最外面部での濃度がそれより小さい値をとると脱窒素反応が進みにくく優れた効果が得られない。

【0013】本発明による水素化処理用触媒組成物の分析に用いたEPMAは日本電子製JXA-8600MXで、加速電圧20kV、加速電流0.1mAで測定を行った。第6B族金属担持濃度分布は、上記要件を満足していれば良く、その分布形状は、放物線型、逆台形型等種々の形状を採りうる。第6B族金属担持濃度が触媒最外面部から、触媒中心部に向けて低濃度となるような態様としては、逆台形型のような、触媒中心近傍で濃度の変化しない平坦な分布を示すものも含まれる。

【0014】周期律表第8族金属(以下、「第8族金属」と言う。)は、通常の濃度分布、すなわち触媒最外面部から触媒中心部に向けて濃度が変化しない平坦な濃度分布を示すものでよく、特別な濃度分布を有する必要はない。

【0015】ここで、触媒粒子は種々の形状を採りえて、例えば円柱状のもの、柱状成型で断面が小円を二つ重ねたダンベル型のもの、小円を三つ葉状に重ねたも

の、小円を四つ葉状に重ねたものが好都合であるが、これらの小円は真円である必要はなく、長円形のもの、あるいは長方形、正方形、ひし形に近くても差し支えない。

【0016】また、断面が中空円柱状のもの、断面がT、I、C、E、口型のような文字型の柱状のものでもよい。また、断面が3角、4角、5角、6角、8角状のハニカム、柱状成型でもかまわない。勿論、触媒粒子は球状でも良い。触媒粒子の寸法は特に規制されないが、一般には0.5~20mmの範囲である。

【0017】触媒粒子の断面は、長手方向に直角な断面を言い、触媒中心部とは、その断面が真円、長円形、長方形、正方形、ひし形等の対称形の場合は、その対称中心部分をいい、断面が中空円柱状、T、I、C、E、口型のような文字型のものは、その断面で互いに面する触媒最外面を最短で結んだ線上の中点を言う。

【0018】次に、本発明の触媒組成物の製法について述べる。前記触媒組成物は、前記した第2の発明の要旨に示したとおり、第6B族金属を特定の条件で含浸担持させるという方法により得ることができる。

【0019】第6B族金属は水溶液となりうるものであれば使用できるが、好ましくはCr、MoまたはWの化合物であり、特に重クロム酸アンモニウム( $(NH_4)_2Cr_2O_7$ )、パラモリブデン酸アンモニウム四水和物( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ )、タングステン酸( $H_2WO_4$ )が挙げられ、殊にパラモリブデン酸アンモニウム四水和物を用いるのがよい。

【0020】含浸液の第6B族金属濃度は金属換算で約0.01mol/l~約2.0mol/lであり、好ましくは0.02mol/l~1.0mol/lである。

【0021】含浸液の水素イオン濃度は $pH$ が約1.0~約5.0、好ましくは $pH$ 2.0~4.0である。 $pH$ が5.0以上あるいは $pH$ が1.0以下では所望の活性金属の濃度分布が得られない。含浸液の水素イオン濃度の調整は硝酸、塩酸、硫酸、ハロゲン化水素酸(ただし、フッ化水素酸を除く)あるいはリン以外の典型元素の酸化物等を用いることができるが、好ましくは硝酸を用いる。リン元素を含む酸を用いた場合には、本発明とは異なり触媒中心部の第6B族金属濃度が触媒最外面部におけるよりも高くなり本発明の効果が得られず、またフッ化水素酸を用いると触媒担体を侵し、触媒担体の微細構造が変化し好ましくない。

【0022】含浸液の温度は限定されないが、約0℃~80℃が適当である。温度が高い程含浸時間は短くなるが、この範囲以上に高くすると活性金属が担持されにくくなる。

【0023】含浸時間は1分から180分、好ましくは5~120分であり、担体の形状や大きさにより異なる。また、含浸時間を適宜選ぶことにより、 $h_1/h_2$ の比を調整することができる。

【0024】一態様を示すと、モリブデン換算で濃度が約0.2 mol/l、水素イオン濃度がpH 2.0の含浸液に成型されたアルミナ担体を加え、室温で所定時間含浸液に浸漬させる。所定時間後、含浸液を口別し、速やかに乾燥し、焼成する。

【0025】水素化活性金属成分を担体に担持させる方法は、特に上記の浸漬法に限定されるものではなく、種々の方法が採用されうる。例えば、水素化活性金属成分を溶解した溶液を担体粒子に噴霧する噴霧含浸法も用いることができる。

【0026】触媒担体は、アルミナあるいはアルミナ含有物が用いられる。アルミナとしては、 $\gamma$ -アルミナ、 $\alpha$ -アルミナ又は $\eta$ -アルミナのいずれか1種又はこれらの混合物が好適である。

【0027】また、アルミナ含有物とは、アルミナに他の担体物質を配合することにより得られる組成物をいい、例えば、シリカ、マグネシア、酸化カルシウム、ジルコニア、チタニア、ボリア、ハフニア等のアルミナ以外の耐火性無機化合物の1種又は2種以上をアルミナに配合することにより得られる。

【0028】触媒担体は、例えば以下に記す通常の方法により得ることができる。すなわち使用する原料としては、アルミニウムの水溶性化合物、例えば水溶性酸性アルミニウム化合物又は水溶性アルカリ性アルミニウム化合物、具体的には、アルミニウムの硫酸塩、塩化物、硝酸塩、アルカリ金属アルミン酸塩、アルミニウムアルコキシド、その他の無機塩及び有機塩が使用できる。また、アルミニウム以外の金属成分の水溶性化合物を、上記のような原料溶液に加えても良い。具体的に示せば、酸性アルミニウム水溶液（濃度約0.3~2 mol/l）及びアルミン酸アルカリ溶液に水酸化アルカリ溶液を添加し、pH約6.0~11.0、好ましくは約8.0~10.5の範囲でヒドロゲル又はヒドロゾルを生成させるか、あるいはアンモニア水、硝酸又は酢酸等を適宜添加し、pHを調整しながら、この懸濁液を約50~90℃に加熱して少なくとも2時間保持する。次いで、沈澱をフィルターで口別し、炭酸アンモニウム及び水で洗浄して不純物イオンを除去する。

【0029】アルミナゲルの調製は、アルミナ又はアルミナ含有物が水素化処理用触媒として必要な平均細孔径、及び細孔分布を得るように、アルミナあるいはアルミナ含有物の水和物の沈澱及び熟成における温度、時間等の調製条件を調節しながら行う。

【0030】次にアルミナゲルを押し出し成型機にて所望の形状に成型する。成型は、所望の平均細孔径と細孔分布を得るため、成型圧力を調整しつつ行う。成型物は、約100~140℃で数時間乾燥し、更に約200~700℃で数時間焼成して担体に仕上げる。

【0031】水素化活性金属成分を担持する順序は、第6B族金属と第8族金属のどちらが先でも良いし、また

同時でも良いが、第6B族金属を先にするのが好ましい。

【0032】また、担持させる第8族金属は、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム等の第8族金属の群の中の1種又は2種以上が選択して使用される。好ましくは、ニッケル又はコバルトの単独又は両者の組み合わせである。

【0033】また、所望に応じて、本発明触媒に第3の金属を添加することも可能である。

【0034】上記第6B族及び第8族の水素化活性金属成分は、酸化物及び/又は硫化物として担持させることが好適である。

【0035】このような水素化活性金属成分の担持量は、酸化物として触媒基準で、第6B族金属は $XO_3$ として約5~30重量%、好ましくは約7~25重量%、より好ましくは約10~20重量%であり、第8族金属は該金属をMとしたとき $MO_x$ として約1~10重量%、より好ましくは約2~8重量%である。

【0036】第6B族金属が5重量%未満では好ましい活性が得られず、また30重量%を超えると分散性が低下すると同時に、第8族金属の助触媒効果が発揮されにくい。

【0037】一方、第8族金属が1重量%未満であると十分な効果が得られず、また10重量%を超えると担体と結合しない遊離の水素化活性金属成分が増加する。

【0038】水素化活性金属成分を担持した担体は、含浸溶液から分離した後、水洗、乾燥及び焼成を行う。乾燥及び焼成条件は、上記した担体の場合の条件と同一でよい。

【0039】また、本発明の触媒は、比表面積が約200~400  $m^2/g$ 、全細孔容積が約0.4~0.9 ml/g、かさ密度が約0.5~1.0 g/ml、側面破壊強度が約0.8~3.5 Kg/mmであるのが殊に好ましい。このような本発明触媒組成物は、炭化水素油の良好な水素化処理用触媒である。

【0040】本発明触媒は、水素化処理を行うにあたり、固定床、流動床又は移動床のいずれの形式でも使用できるが、装置面または操作上からは固定床反応塔を使用することが好ましい。

【0041】本発明触媒は、水素化反応に使用するに先立ち、予備硫化を行うことが好ましい。予備硫化は、反応塔のその場において行うことができる。すなわち、本発明触媒を、含硫炭化水素油（例えば、含硫留油）と、温度約150~400℃、圧力（全圧）約15~150 Kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度約0.3~8.0 hr<sup>-1</sup>で、約50~1500 l/l油比の水素含有ガスの存在下において接触させ、この処理の終了後、上記の含硫留油を原料油（含硫炭化水素油）に切替え、該原料油の脱硫に適当な運転条件に設定して、運転を開始する。

【0042】本発明触媒の硫化処理の方法としては、上記のような方法の他に、硫化水素、その他の硫黄化合物を直接触媒と接触させるか、あるいはこれらの硫黄化合物を適当な留出油に添加したものを触媒と接触させる方法等も適用できる。

【0043】本発明における炭化水素油とは、原油の常圧蒸留あるいは減圧蒸留で得られる軽質留分や常圧蒸留残渣及び減圧蒸留残渣を意味し、勿論、コーカー軽油、溶剤脱瀝油、タールサンド油、シェールオイル、石炭液化油をも包含するものである。

【0044】また、本発明方法における水素化処理条件は、原料油の種類、脱硫率、脱窒素率等により適宜選択することができるが、温度約300~500℃、水素圧力約20~200Kg/cm<sup>2</sup>、水素含有ガス/油比約50~10000l/l、液空間速度約0.1~10hr<sup>-1</sup>とすることが好ましい。なお、水素含有ガス中の水素濃度は、約60~100%の範囲が好ましい。

【0045】なお、本発明における「水素化処理」とは、上記したように、炭化水素油と水素との接触による処理を総称し、比較的反応条件の苛酷度の低い水素化精製、比較的苛酷度の高い若干の分解反応を伴う水素化精製、水添異性化、水素化脱アルキル化、その他の水素の存在下における炭化水素油の反応を包含するものである。

【0046】例えば、常圧蒸留または減圧蒸留の留出液および残渣油の水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化分解を含み、また灯油留分、軽油留分、ワックス、潤滑油留分の水素化精製等をも包含する。

#### 【0047】

【作用】本発明では、第6B族金属を含む水溶液を用い、触媒担体に第6B族金属を担持させる際に、該水溶液の水素イオン濃度及び担体の該水溶液への浸漬時間をコントロールすることにより第6B族金属イオンの担体への侵入が制御され、触媒粒子中心部に向けて第6B族金属の濃度が低くなったと思われる。すなわち、アルミナあるいはアルミナ含有担体は、酸性水溶液中では、まず、その表面部分が正に帯電し、触媒中心部分に向けてその帯電の度合は小さくなる。したがって、第6B族金属、例えばモリブデン酸アンモニウムを用いた場合、モリブデン酸アニオンが生じるが、このアニオンに対しては前記正に帯電した触媒部分が吸着点として働くためその部分にそのアニオンは選択的に吸着されて電気的に結合するために、触媒表面部において金属濃度が高くなり、中心部に向けてその濃度が小さくなるものと思われる。この濃度分布の度合は、含浸時間を制御することにより調節でき、前記した範囲内の含浸時間を採用したことにより、上述したような濃度分布を生じたものと思われる。

【0048】また、上記の方法により得られた触媒組成物が脱硫活性を低下させることなく、優れた脱窒素活性

を示す理由は、脱硫活性は触媒粒子の平均細孔径を、使用する炭化水素油種に含まれる炭化水素の分子が侵入できる範囲で小さくすることにより高められるが、脱窒素活性は平均細孔径を小さくすると逆に低下する。これは高分子炭化水素化合物に窒素が多く含まれているため、高分子炭化水素油分子は触媒粒子の平均細孔径が小さくなると触媒粒子中に侵入できず、脱窒素が主に触媒粒子表面部で起こるためである。そこで、脱硫活性を低下させずに脱窒素活性を向上させるためには触媒粒子の平均細孔径を脱硫活性が低下しない程度の大きさにし、触媒表面上に活性金属を適に分布させることにより、脱窒素活性を向上させることができる。また、触媒粒子の中心部では、脱窒素があまり起こらないため、活性金属の担持濃度を低くすることにより、触媒コストの低減を図ることができる。

#### 【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって説明するが、これらは単に例示であって、本発明はこれらによって制限されるものではない。

#### 実施例1

2000ccのビーカーに蒸留水1000ccを計り取りパラモリブデン酸アンモニウム四水和物35.3gを加え、パラモリブデン酸アンモニウム四水和物が完全に溶解するまで攪拌し含浸液とした。その後、溶液の水素イオン濃度を濃硝酸を用いてpHを2.0に調整した。

【0050】pH調整された含浸液を25℃とした後、直径1.6mm(1/16インチ)、長さ平均約4mmの円柱状に成型されたγ-アルミナ100gを加え攪拌した。15分間静置して含浸させた後、含浸液を口別した。その後速やかに120℃で乾燥を行い、500℃で2時間焼成した。焼成して得られた触媒100gに硝酸ニッケル四水和物5.0g及び硝酸コバルト四水和物5.0gを蒸留水100ccに完全に溶解させた含浸液を含浸させた。室温で乾燥後、500℃で2時間焼成した。

【0051】EPMA線分析の結果を図1に、触媒の組成及びh<sub>1</sub>/h<sub>2</sub>は、表1にそれぞれ示した。

#### 【0052】実施例2~5

実施例1において、pH=4.0(実施例2)、含浸時間30分(実施例3)、含浸時間45分(実施例4)、含浸液温度60℃(実施例5)とした以外は同様の方法により行った。

【0053】EPMA線分析の結果を図2(実施例2)、図3(実施例3)、図4(実施例4)に、触媒の組成及びh<sub>1</sub>/h<sub>2</sub>は、表1にそれぞれ示した。なお、実施例5のEPMA線分析の結果は、金属の分布が図3と類似しており、高さは担持量に比例していた。

#### 【0054】実施例6~7

実施例1において、パラモリブデン酸アンモニウム四水和物35.3gをタングステン酸50.0g(実施例

6)、重クロム酸アンモニウム25.2g(実施例7)に変え、含浸時間を実施例6のみ30分にした他は、同様の方法で行った。

【0055】EPMA線分析の結果は、いずれも金属の分布が図3と類似しており、高さは担持量に比例していた。触媒の組成及び $h_1/h_2$ は、表1にそれぞれ示した。

#### 【0056】比較例1

蒸留水100ccにパラモリブデン酸アンモニウム四水和物12.1gを完全に溶解させた含浸液に、 $\gamma$ -アルミナ100gを含浸させ500℃で焼成しMoを担持させた。その後、硝酸ニッケル四水和物5.0g及び硝酸コバルト四水和物5.0gを蒸留水100ccに完全に溶解させた含浸液で含浸させ500℃で焼成しNi及びCo\*

\*を担持した。

【0057】EPMA線分析の結果を図5に、触媒の組成及び $h_1/h_2$ は、表1にそれぞれ示した。

#### 【0058】比較例2

比較例1において、パラモリブデン酸アンモニウム四水和物の量を16.1gとし、硝酸ニッケル四水和物及び硝酸コバルト四水和物の量を両金属とも6.6gに変えた他は同様の方法により行った。

【0059】EPMA線分析の結果は、図5と類似のパターンを示し、高さは1.3倍であった。また、触媒の組成及び $h_1/h_2$ は、表1にそれぞれ示した。

#### 【0060】

#### 【表1】

		第5B族 金属名	第5B族金属量 (wt%)	第3族金属名および金属量				合計酸 pH	合計酸濃 度(%)	合計時間 (分)	h <sub>1</sub> /h <sub>2</sub>
				金属名	金属量 (wt%)	金属名	金属量 (wt%)				
実施例	1	MoO <sub>3</sub>	8.11	NiO	1.51	CoO	1.45	2.0	25	15	0.20
	2	MoO <sub>3</sub>	8.52	NiO	1.51	CoO	1.45	4.0	25	15	0.22
	3	MoO <sub>3</sub>	8.48	NiO	1.51	CoO	1.55	2.0	25	30	0.48
	4	MoO <sub>3</sub>	9.91	NiO	1.51	CoO	1.52	2.0	25	45	0.70
	5	MoO <sub>3</sub>	12.21	NiO	1.47	CoO	1.47	2.0	60	15	0.46
	6	WO <sub>3</sub>	12.22	NiO	1.45	CoO	1.45	2.0	25	30	0.48
	7	CrO <sub>3</sub>	5.11	NiO	1.52	CoO	1.55	2.0	25	15	0.48
比較例	1	MoO <sub>3</sub>	9.11	NiO	1.52	CoO	1.50				1.00
	2	MoO <sub>3</sub>	11.91	NiO	2.01	CoO	2.11				1.00

#### 実施例、比較例の物理性状

比表面積 240~277cm<sup>2</sup>/g

細孔容積 0.59~0.68cc/g

充填密度 0.65~0.74g/cm<sup>3</sup>

平均細孔径 8.2~8.3nm

【0061】実施例及び比較例で得られた触媒組成物を下記条件の水素化脱硫、脱窒素相対活性評価試験で評価した。なお、生成油の硫黄濃度は三菱電機製SulfurMeterXA300で測定し、窒素濃度は化学発光により求めた。結果を表2~表4に示した。

#### 【0062】(水素化脱硫及び脱窒素の相対活性評価試験)

用いた常圧残油(イラニアンヘビー)の性状

硫黄濃度(重量%); 3.24

窒素濃度(重量%); 0.430

バナジウム(ppm); 119

ニッケル(ppm); 39

#### 試験条件

反応温度(℃); 390

反応圧力(Kg/cm<sup>2</sup>・G); 105

液空間速度(hr<sup>-1</sup>); 1.0

#### 30 水素/原料油

(Nl/l); 1068

(scf/bbl); 6000

用いた軽油の性状

硫黄濃度(重量%); 1.35

#### 試験条件

反応温度(℃); 350

反応圧力(Kg/cm<sup>2</sup>・G); 35

液空間速度(hr<sup>-1</sup>); 4.0

#### 水素/原料油

(Nl/l); 125

(scf/bbl); 700

#### 装置

; 固定床方式による高压

#### 流通式反応装置

【0063】実施例及び比較例の触媒の相対活性値は、上記運転条件下、20日目の反応生成物の残留硫黄分(重量%)及び残留窒素分(重量%)を求め、次式に示す計算式により求めた。

【0064】脱硫相対活性値=(K/Kr)×100

【0065】K; 実施例の活性

50 【数1】

$$K = LHSV \times \left( \frac{1}{\text{実施例の残留硫黄分(重量\%)}} - \frac{1}{\text{原料油の硫黄分(重量\%)}} \right)$$

【0066】Kr: 比較例の活性

【数2】

$$K_r = LHSV \times \left( \frac{1}{\text{比較例の残留硫黄分(重量\%)}} - \frac{1}{\text{原料油の硫黄分(重量\%)}} \right)$$

【0067】脱窒素相対活性値も上記脱硫相対活性値と同様に計算した。ただし、この場合、硫黄量に変えて窒素量を使用する。

10\* 【0068】

【表2】

\*

試験油: イラニアンヘビー常圧残油

試験 No.	使用触媒	使用触媒の h <sub>1</sub> /h <sub>2</sub>	硫黄濃度 (wt%)	窒素濃度 (wt%)	相対活性(%)	
					脱硫活性	脱窒素活性
1	実施例 1	0.20	1.425	0.160	115	122
2	実施例 2	0.32	1.459	0.166	110	115
3	実施例 3	0.48	1.496	0.173	105	107
4	比較例 1	1.0	1.534	0.181	100	100

【表3】

【0069】

試験油: イラニアンヘビー常圧残油

試験 No.	使用触媒	使用触媒の h <sub>1</sub> /h <sub>2</sub>	硫黄濃度 (wt%)	窒素濃度 (wt%)	相対活性(%)	
					脱硫活性	脱窒素活性
5	実施例 4	0.70	1.120	0.134	115	118
6	比較例 2	1.0	1.225	0.150	100	100

【表4】

【0070】

試験油: 軽油

試験 No.	使用触媒	使用触媒の h <sub>1</sub> /h <sub>2</sub>	硫黄濃度 (wt%)	相対活性(%)
				脱硫活性
7	実施例 4	0.70	0.134	125
8	比較例 2	1.0	0.164	100

【0071】

50 【発明の効果】本触媒組成物は、活性金属すなわち第6



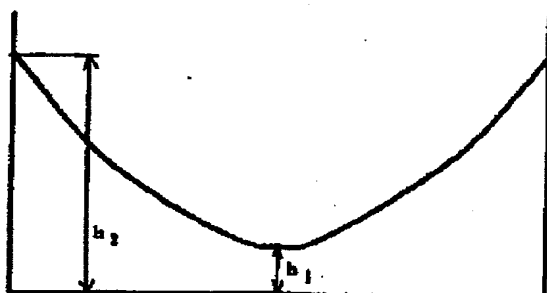
13

B族金属を含む水溶液を用いて、触媒担体に活性金属を担持せしめる際に、該水溶液の水素イオン濃度を $\text{pH}=1\sim 5$ に調整し、含浸時間を $1\sim 180$ 分に調節して担持させたため、触媒粒子に担持された上記活性金属が触媒表面部に密に分布する。このため、必要最小限の活性金属量で充分な脱窒素活性および脱硫活性が得られるため触媒コストの低減を図ることができる。

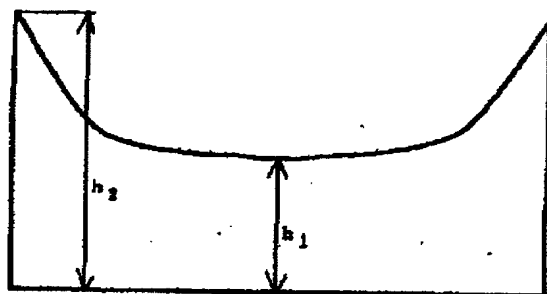
【0072】すなわち、本発明は、従来触媒に比して少量の活性金属量で同等の脱窒素及び脱硫活性を持った触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

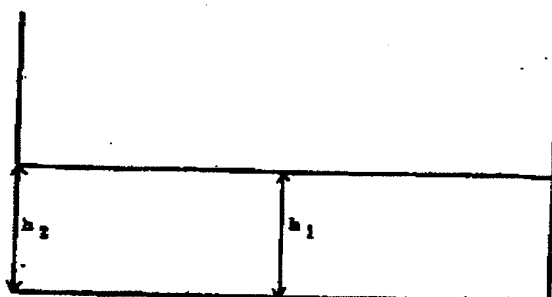
【図1】



【図3】



【図5】



14

【図1】実施例1で得られた触媒における担持された第6B族金属の濃度分布を示すグラフであり、縦軸は第6B族金属の濃度そして横軸は触媒断面での位置を示す。

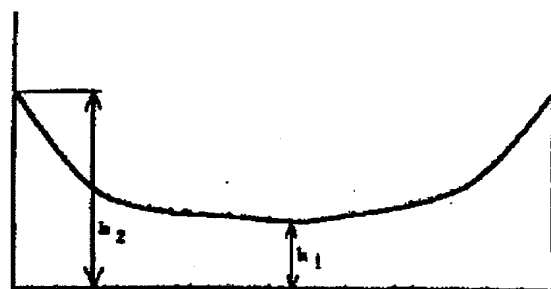
【図2】実施例2で得られた触媒についての図1と同様なグラフである。

【図3】実施例3で得られた触媒についての図1と同様なグラフである。

【図4】実施例4で得られた触媒についての図1と同様なグラフである。

10 【図5】比較例1で得られた触媒についての図1と同様なグラフである。

【図2】



【図4】

